

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-174599

(43)Date of publication of application : 22.06.1992

(51)Int.Cl.

H05K 9/00  
B29C 43/20  
B32B 5/14  
B32B 27/12  
// B29K105:06  
B29L 31:34

(21)Application number : 02-225182

(71)Applicant : HIRAOKA & CO LTD

(22)Date of filing : 29.08.1990

(72)Inventor : ODAYASHI TSUTOMU  
SUZUKI HIROSHI

(30)Priority

Priority number : 02147299 Priority date : 07.06.1990 Priority country : JP

## (54) COMPOSITE SHEET HAVING HIGH ELECTROMAGNETIC WAVE SHIELDING PROPERTY AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the electromagnetic wave shielding property and flexibility of the title sheet by burying a body formed by scattering and depositing short conductive fibers in a layer in the surface layer section of a resin matrix in a conductive fiber-resin integrated layer.

CONSTITUTION: A resin matrix layer containing a thermoplastic polymer material as a main constituent is formed on a sheet-like substrate 1 containing a fibrous napkin. Then a conductive fiber-resin integrated layer 2 is formed by pressing a layer 2a formed by scattering and depositing conductive short fibers on a resin matrix layer 2b carrying the layer 2a against the layer 2b and burying the layer 2a in the surface layer section of the layer 2b. After the layer 2 is formed, the surface of the layer 2 is coated with a surface protective layer 3. Therefore, a composite sheet having a high electromagnetic wave shielding property and flexibility can be manufactured efficiently, since the conductive fiber-resin integrated layer can be formed by mixing a large amount of the conductive short fibers into the resin matrix without breaking or pulverizing the fibers.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A)

平4-174599

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)6月22日

H 05 K 9/00  
B 29 C 43/20  
B 32 B 5/14  
27/12  
H 05 K 9/00  
// B 29 K 105:06  
B 29 L 31:34

T 7128-4E  
7639-4F  
7016-4F  
7258-4F  
X 7128-4E

4F

審査請求 未請求 請求項の数 20 (全17頁)

⑮ 発明の名称 高電磁波シールド性複合シートおよびその製造方法

⑯ 特 願 平2-225182

⑰ 出 願 平2(1990)8月29日

優先権主張 ⑱ 平2(1990)6月7日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平2-147299

㉑ 発 明 者 大 林 勉 東京都葛飾区金町1丁目6番1-1215号  
㉒ 発 明 者 鈴 木 博 埼玉県三郷市早稲田8丁目9-3-403  
㉓ 出 願 人 平岡織染株式会社 東京都荒川区荒川3丁目20番1号  
㉔ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外4名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

高電磁波シールド性複合シートおよびその  
製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 少なくとも1枚の繊維布帛を含むシート状基体と、前記シート状基体の一面上に形成され、かつ熱可塑性重合体材料を主成分として含む樹脂マトリックスと、この樹脂マトリックスの少なくとも一部分中に含有されている多数の導電性短繊維とを含む導電性繊維-樹脂一体化層とを有し、前記導電性繊維-樹脂一体化層において、前記導電性短繊維の繊維堆積層状体が、前記樹脂マトリックスの、少なくとも一面側表面部分に埋設している、

ことを特徴とする高電磁波シールド性複合シート。

2. 前記シート状基体が、前記繊維布帛の少なくとも1面上に形成され、かつ熱可塑性を有する重合体材料を主成分として含む基体被覆層を有す

る、請求項1に記載の複合シート。

3. 前記導電性繊維-樹脂一体化層中の導電性短繊維の合計容積含有量が、10~250  $\text{cm}^3/\text{m}^2$ である、請求項1に記載の複合シート。

4. 前記導電性繊維-樹脂一体化層の厚さが、0.01~0.5 mmである、請求項1に記載の複合シート。

5. 前記導電性繊維-樹脂一体化層中の前記導電性短繊維含有部分における前記導電性短繊維の合計容積含有率が、前記導電性短繊維含有部分の容積に対し、10~50容積%である、請求項1に記載の複合シート。

6. 前記導電性短繊維が、1.0~50  $\mu\text{m}$ の太さと0.5~5 mmの長さを有する、請求項1に記載の複合シート。

7. 前記導電性短繊維が、導電性金属繊維、カーボン繊維、グラファイト繊維、および導電性複合繊維から選ばれる、請求項1に記載の複合シート。

8. 前記導電性繊維-樹脂一体化層において、

前記導電性短繊維が、前記樹脂マトリックスの一面側表面部分のみに高密度で分布し、前記マトリックスの残余の部分には、前記導電性短繊維が実質的に分布していない、請求項 1 又は 2 に記載の複合シート。

9. 前記導電性短繊維-樹脂一体化層において、前記導電性短繊維が、前記樹脂マトリックスの実質的に全容積にわたって高密度で分布している、請求項 1 又は 2 に記載の複合シート。

10. 前記導電性短繊維-樹脂一体化層の上に形成され、かつ可撓性重合体材料を主成分として含有する表面保護層を更に有する、請求項 1 に記載の複合シート。

11. 少なくとも 1 枚の繊維布帛を含むシート状基体の 1 面上に、熱可塑性重合体材料を主成分として含有する樹脂マトリックス層を形成し、

前記樹脂マトリックス層上に、導電性短繊維を撒布堆積し、

前記導電性短繊維の撒布堆積層と、それを担持している樹脂マトリックス層とに加圧処理を施し、

て含む樹脂マトリックスシート又はフィルム of 1 面上に、導電性短繊維を撒布堆積し、

前記導電性短繊維撒布堆積層と、それを担持している前記樹脂マトリックスシート又はフィルムとに加圧処理を施し、前記導電性短繊維撒布堆積層を、前記樹脂マトリックスシート又はフィルム of 少なくとも表面部分内に埋没させて導電性短繊維-樹脂一体化層を形成し、

前記導電性短繊維-樹脂一体化層と、少なくとも 1 枚の繊維布帛を含むシート状基体とを積層結着する、ことを特徴とする高電磁波シールド性複合シートの製造方法。

14. 熱可塑性を有する重合体材料を主成分として含む樹脂マトリックスシート又はフィルム of 1 面上に、導電性短繊維を撒布堆積し、

前記樹脂マトリックスシート又はフィルム上に担持されている前記導電性短繊維撒布堆積層の上に、少なくとも 1 枚の繊維布帛を含むシート状基体を積層し、

上記積層体に加圧処理を施し、それによって前

記導電性短繊維撒布堆積層を、前記樹脂マトリックスの少なくとも表面部分内に埋没させて導電性短繊維-樹脂一体化層を形成する、

ことを特徴とする高電磁波シールド性複合シートの製造方法。

12. 少なくとも 1 枚の繊維布帛を含むシート状基体の 1 面上に、熱可塑性を有する重合体材料を主成分として含有する樹脂液を塗布して樹脂液塗布層を形成し、

前記樹脂液塗布層上に導電性短繊維を撒布堆積し、

前記樹脂液塗布層を固化して樹脂マトリックス層を形成し、

前記導電性短繊維の撒布堆積層と、それを担持している樹脂マトリックス層とに加圧処理を施し、前記導電性短繊維の撒布堆積層を、前記樹脂マトリックス層の少なくとも表面部分内に埋没させて導電性短繊維-樹脂一体化層を形成することを特徴とする高電磁波シールド性複合シートの製造方法。

13. 熱可塑性を有する重合体材料を主成分とし

記導電性短繊維撒布堆積層の少なくとも一部分を、前記樹脂マトリックスシート又はフィルム of 少なくとも表面部分内に埋没せしめて、導電性短繊維-樹脂一体化層を形成するとともに、前記シート状基体と、前記導電性短繊維-樹脂一体化層とを結着する、ことを特徴とする高電磁波シールド性複合シートの製造方法。

15. 熱可塑性を有する重合体材料を主成分として含む表面保護シート又はフィルム of 1 面上に、熱可塑性を有する重合体材料を主成分として含む樹脂液を塗布して樹脂液塗布層を形成し、

前記樹脂液塗布層上に導電性短繊維を撒布堆積し、

前記樹脂液塗布層を固化して、前記表面保護シート又はフィルムに結着された樹脂マトリックス層を形成し、

前記導電性短繊維撒布堆積層と、それを担持している樹脂マトリックス層とに加圧処理を施し、前記導電性短繊維撒布堆積層を、前記樹脂マトリックス層の少なくとも表面部分内に埋没させて導

電性繊維-樹脂一体化層を形成し、

前記導電性繊維-樹脂一体化層上に、少なくとも1枚の繊維布帛を含むシート状基体とを積層結着する、

ことを特徴とする高電磁波シールド性複合シートの製造方法。

16. 熱可塑性を有する重合体材料を主成分として含む表面保護シート又はフィルムの一面上に、熱可塑性を有する重合体材料を主成分として含む樹脂液を塗布して樹脂液塗布層を形成し、

前記樹脂液塗布層上に導電性短繊維を撒布堆積し、

前記導電性短繊維撒布堆積層の上に、少なくとも1枚の繊維布帛を含むシート状基体とを積層し、

前記積層操作の前、又は後に、前記樹脂液塗布層を固化して樹脂マトリックス層を形成し、

前記積層体に加圧処理を施し、それによって前記導電性短繊維撒布堆積層を、前記樹脂マトリックス層の少なくとも表層部分内に埋没させて導電性繊維-樹脂一体化層を形成するとともに、前記

剥離シートを前記導電性繊維-樹脂一体化層から剥離する、

ことを特徴とする高電磁波シールド性複合シートの製造方法。

18. 耐熱性剥離シートの剥離面上に、熱可塑性を有する重合体材料を主成分として含有する樹脂液を塗布して樹脂液塗布層を形成し、

前記樹脂液塗布層上に導電性短繊維を撒布堆積し、

前記導電性短繊維撒布堆積層の上に、少なくとも1枚の繊維布帛を含むシート状基体とを積層し、

前記積層操作の前、又は後に、前記樹脂液塗布層を固化して樹脂マトリックス層を形成し、

前記積層体に加圧処理を施して、それによって前記導電性短繊維撒布堆積層を前記樹脂マトリックス層の少なくとも表層部分内に埋没させて導電性繊維-樹脂一体化層を形成するとともに、前記シート状基体と前記導電性繊維-樹脂一体化層とを結着し、

前記加圧処理の前、又は後に、前記耐熱性剥離

シート状基体と前記導電性繊維-樹脂一体化層とを結着する、

ことを特徴とする、高電磁波シールド性複合シートの製造方法。

17. 耐熱性剥離シートの剥離面上に、熱可塑性を有する重合体材料を主成分として含有する樹脂液を塗布して樹脂液塗布層を形成し、

前記樹脂液塗布層上に導電性短繊維を撒布堆積し、

前記樹脂液塗布層を固化して樹脂マトリックス層を形成し、

前記導電性短繊維撒布堆積層と、それを担持している樹脂マトリックス層とに加圧処理を施し、それによって前記導電性短繊維撒布堆積層を、前記樹脂マトリックス層の少なくとも表層部分内に埋没させて導電性繊維-樹脂一体化層を形成し、

前記導電性繊維-樹脂一体化層上に、少なくとも1枚の繊維布帛を含むシート状基体とを積層結着し、

前記積層結着操作の前、又は後に、前記耐熱性

シートを、前記樹脂マトリックス層から剥離する、

ことを特徴とする高電磁波シールド性複合シートの製造方法。

19. 少なくとも1枚の繊維布帛を含むシート状基体の1面上に、導電性短繊維を撒布堆積し、

前記導電性短繊維撒布堆積層上に、熱可塑性を有する重合体材料を主成分として含む樹脂マトリックス層用シート又はフィルムを積層し、

前記積層体に加圧処理を施し、それによって前記導電性短繊維撒布堆積層を、前記樹脂マトリックス層用シート、又はフィルムの少なくとも表層部分に埋没させて、導電性繊維-樹脂一体化層を形成するとともに、前記シート状基体と、前記導電性繊維-樹脂一体化層とを結着する、

ことを特徴とする、高電磁波シールド性複合シートの製造方法。

20. 前記シート状基体において、前記繊維布帛の少なくとも1面が、熱可塑性を有する重合体材料を主成分として含む基体被覆層によって被覆されている、請求項11~19のいずれか一項に記載の

方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は、すぐれた電磁波シールド性を有し、かつ高耐屈曲性を有するシート、およびその製造方法に関するものである。更に詳しく述べるならば、本発明は風などによるはためきなどのように繰り返し屈曲作用を受ける用途に用いてもすぐれた耐久性を示し、電磁波シールド性にすぐれ、かつ屈曲自在な、高耐屈曲シート、およびそれを効率よく製造する方法に関するものである。

#### (従来の技術)

従来、既知の導電性シート材料としては、重合体材料からなるマトリックス中に、金属質フィラー、例えば金属粉末、および金属フレークなど、非金属無機フィラー、例えばカーボンブラックおよびグラファイトなどの粉末、又はフレーク、或は金属化ガラス繊維、例えば化学蒸着法、電気めっき法、又は無電解めっき法などにより金属化さ

れたガラス繊維などを分散含有させ、これをシート状にしたものがある。

一般に、導電性シート又はフィルムは、その重合体材料からなるマトリックスが伸長しやすいものであるため、全体として、繰り返し伸長荷重が負荷されたり、或は瞬間的荷重がかけられると容易に伸長する傾向がある。このように、導電性シート又はフィルムが伸長、又は変形すると、その中に分散している導電性フィラーの分布に変化を生じ、その結果、その抵抗値、および電磁波シールド性に変化を生じて、その性能を低下させ、やがて、実用性を失うに至ることがある。

上記の欠点を解消するために、例えば、本発明者により、導電性シート、又はフィルムを繊維材料からなる蓋布の片面、又は両面上に形成、又は貼着することが試みられた。このような導電性複合シートは、従来の導電性シート、又はフィルムの上記欠点をほぼ解消し、実用上有用なものであった。しかしながら、極めて高い電磁波シールド性を要求される用途には、導電性シート、又はフ

ィルム中の導電性材料の濃度を極めて高くし、しかも導電効率の高い形状、例えば比較的長さの長い導電性繊維の形状で使用する必要がある。このように長さの長い導電性材料を多量に含む塗布液は塊状化し、その塗布展延性が著しく低くなって実用が不可能になり、またその塗布性を高めるために溶剤量を増加すると、塗布液中で導電性材料が沈澱したり或は局在化し、また塗布液層を乾燥固化する際に多数の気孔を形成するなどの欠点を生じ、実用することができない。一般には、従来方法によって導電性繊維含有層を形成した場合、その中の導電性繊維の容積含有率を7.5%より高くすることは、極めて困難であった。またこのように導電性繊維の容積含有率が低い場合、所望の電磁波シールド性を得るためにはかなり厚さの大きい導電性繊維含有層を形成する必要がある。例えば40dBのシールド性を得るためには、導電性繊維容積含有率が10%以上の導電性繊維含有層の厚さは、0.1mm以上であれば十分であるが、上記容積含有率が7.5%、または5%のときの導電性繊

維含有層は0.50mm以上、または1.0mm以上の厚さを必要とし、導電性短繊維の使用必要量も著しく多くなる。更に、導電性材料を重合体材料と混合して、これをミキサー、ニーダー或はカレンダーなどにかけると、その剪断力によって、導電性材料、特に繊維が切断されて細粉化し、導電性材料相互の接結点が減少し、めっき材料の場合はめっきが剝離して導電性が低下するなどの問題点を生ずる。

#### (発明が解決しようとする課題)

本発明は、従来の電磁波シールド性複合シートの前記欠点を解消し、所望量の導電性繊維材料が、それを切断することなく所望部位において樹脂マトリックス中に一体化されており、電磁波シールド性にすぐれており、かつすぐれた耐屈曲性を有する高電磁波シールド性複合シート、およびそれを効率よく製造することのできる高電磁波シールド性複合シートの製造方法を提供しようとするものである。

〔課題を解決するための手段・作用〕

本発明に係る高電磁波シールド性複合シートは、少なくとも1枚の繊維布帛を含むシート状基体と、前記シート状基体の一面上に形成され、かつ熱可塑性重合体材料を主成分として含む樹脂マトリックスと、この樹脂マトリックスの少なくとも一部分中に含有されている多数の導電性短繊維とを含む導電性繊維-樹脂一体化層とを有し、前記導電性繊維-樹脂一体化層において、前記導電性短繊維の撒布堆積層状体が、前記樹脂マトリックスの、少なくとも一面側表層部分に埋没している、

ことを特徴とするものである。

前記シート状基体は、前記繊維布帛の少なくとも1面上に形成され、かつ熱可塑性を有する重合体材料を主成分として含む基体被覆層を有するものであってもよい。

また、本発明の高電磁波シールド性複合シートは、前記導電性繊維-樹脂一体化層の上に形成され、かつ可撓性重合体材料を主成分として含有する表面保護層を更に有していてもよい。

し、

前記樹脂液塗布層を固化して樹脂マトリックス層を形成し、

前記導電性短繊維の撒布堆積層と、それを担持している樹脂マトリックス層とに加圧処理を施し、前記導電性短繊維の撒布堆積層を、前記樹脂マトリックス層の少なくとも表層部分内に埋没させて導電性繊維-樹脂一体化層を形成することを特徴とする方法によって製造することができる。

更に、上記高電磁波シールド性複合シートは、下記本発明方法、すなわち熱可塑性を有する重合体材料を主成分として含む樹脂マトリックスシート又はフィルムの1面上に、導電性短繊維を撒布堆積し、

前記導電性短繊維撒布堆積層と、それを担持している前記樹脂マトリックスシート又はフィルムとに加圧処理を施し、前記導電性短繊維撒布堆積層を、前記樹脂マトリックスシート又はフィルムの少なくとも表層部分内に埋没させて導電性繊維-樹脂一体化層を形成し、

上記のような高電磁波シールド性複合シートは、下記本発明方法、すなわち、少なくとも1枚の繊維布帛を含むシート状基体の1面上に、熱可塑性重合体材料を主成分として含有する樹脂マトリックス層を形成し、

前記樹脂マトリックス層上に、導電性短繊維を撒布堆積し、

前記導電性短繊維の撒布堆積層と、それを担持している樹脂マトリックス層とに加圧処理を施し、前記導電性短繊維撒布堆積層を、前記樹脂マトリックスの少なくとも表層部分内に埋没させて導電性繊維-樹脂一体化層を形成する、

ことを特徴とする方法によって製造することができる。

また、上記高電磁波シールド性複合シートは、下記本発明方法、すなわち少なくとも1枚の繊維布帛を含むシート状基体の1面上に、熱可塑性を有する重合体材料を主成分として含有する樹脂液を塗布して樹脂液塗布層を形成し、

前記樹脂液塗布層上に導電性短繊維を撒布堆積

前記導電性繊維-樹脂一体化層と、少なくとも1枚の繊維布帛を含むシート状基体とを積層結着する、ことを特徴とする方法によって製造することができる。

更に上記高電磁波シールド性複合シートは、下記本発明方法、すなわち、熱可塑性を有する重合体材料を主成分として含む樹脂マトリックスシート又はフィルムの1面上に、導電性短繊維を撒布堆積し、

前記樹脂マトリックスシート又はフィルム上に担持されている前記導電性短繊維撒布堆積層の上に、少なくとも1枚の繊維布帛を含むシート状基体を積層し、

上記積層体に加圧処理を施し、それによって前記導電性短繊維撒布堆積層の少なくとも一部分を、前記樹脂マトリックスシート又はフィルムの少なくとも表層部分内に埋没せしめて、導電性繊維-樹脂一体化層を形成するとともに、前記シート状基体と、前記導電性繊維-樹脂一体化層とを結着する、ことを特徴とする方法によって製造するこ

とができる。

更に、上記高電磁波シールド性複合シートは、下記本発明方法、すなわち、熱可塑性を有する重合体材料を主成分として含む表面保護シート又はフィルムの上に、熱可塑性を有する重合体材料を主成分として含む樹脂液を塗布して樹脂液塗布層を形成し、前記樹脂液塗布層上に導電性短繊維を撒布堆積し、前記樹脂液塗布層を固化して、前記表面保護シート又はフィルムに結着された樹脂マトリックス層を形成し、前記導電性短繊維撒布堆積層と、それを担持している樹脂マトリックス層とに加圧処理を施し、前記導電性短繊維撒布堆積層を、前記樹脂マトリックス層の少なくとも表層部分内に埋没させて導電性繊維-樹脂一体化層を形成し、前記導電性繊維-樹脂一体化層上に、少なくとも1枚の繊維布帛を含むシート状基体とを積層結着する、ことを特徴とする方法によって製造することができる。

更に、上記高電磁波シールド性複合シートは、下記本発明方法、すなわち、熱可塑性を有する重

合材料を主成分として含む表面保護シート又はフィルムの上に、熱可塑性を有する重合体材料を主成分として含む樹脂液を塗布して樹脂液塗布層を形成し、前記樹脂液塗布層上に導電性短繊維を撒布堆積し、前記導電性短繊維撒布堆積層の上に、少なくとも1枚の繊維布帛を含むシート状基体とを積層し、前記積層操作の前、又は後に、前記樹脂液塗布層を固化して樹脂マトリックス層を形成し、前記積層体に加圧処理を施し、それによって前記導電性短繊維撒布堆積層を、前記樹脂マトリックス層の少なくとも表層部分内に埋没させて導電性繊維-樹脂一体化層を形成するとともに、前記シート状基体と前記導電性繊維-樹脂一体化層とを結着する、ことを特徴とする方法によって製造することができる。

更に、上記高電磁波シールド性複合シートは、下記本発明方法、すなわち、耐熱性剥離シートは、剥離面上に、熱可塑性を有する重合体材料を主成分として含有する樹脂液を塗布して樹脂液塗布層を形成し、前記樹脂液塗布層上に導電性短繊維を

撒布堆積し、前記樹脂液塗布層を固化して樹脂マトリックス層を形成し、前記導電性短繊維撒布堆積層と、それを担持している樹脂マトリックス層とに加圧処理を施し、それによって前記導電性短繊維撒布堆積層を、前記樹脂マトリックス層の少なくとも表層部分内に埋没させて導電性繊維-樹脂一体化層を形成し、前記導電性繊維-樹脂一体化層上に、少なくとも1枚の繊維布帛を含むシート状基体とを積層結着し、前記積層結着操作の前、又は後に、前記耐熱性剥離シートを前記導電性繊維-樹脂一体化層から剥離する、ことを特徴とする方法によって製造することができる。

更に、上記高電磁波シールド性複合シートは、下記本発明方法、すなわち、耐熱性剥離シートは、剥離面上に、熱可塑性を有する重合体材料を主成分として含有する樹脂液を塗布して樹脂液塗布層を形成し、前記樹脂液塗布層上に導電性短繊維を撒布堆積し、前記導電性短繊維撒布堆積層の上に、少なくとも1枚の繊維布帛を含むシート状基体とを積層し、前記積層操作の前、又は後に、前記樹脂

液塗布層を固化して樹脂マトリックス層を形成し、前記積層体に加圧処理を施して、それによって前記導電性短繊維撒布堆積層を前記樹脂マトリックス層の少なくとも表層部分内に埋没させて導電性繊維-樹脂一体化層を形成するとともに、前記シート状基体と前記導電性繊維-樹脂一体化層とを結着し、前記加圧処理の前、又は後に、前記耐熱性剥離シートを、前記樹脂マトリックス層から剥離する、ことを特徴とする方法によって製造することができる。

更に、上記高電磁波シールド性複合シートは、本発明方法、すなわち、少なくとも1枚の繊維布帛を含むシート状基体の1面上に、導電性短繊維を撒布堆積し、前記導電性短繊維撒布堆積層上に、熱可塑性を有する重合体材料を主成分として含む樹脂マトリックス層用シート又はフィルムを積層し、前記積層体に加圧処理を施し、それによって前記導電性短繊維撒布堆積層を、前記樹脂マトリックス層用シート、又はフィルムの少なくとも表層部分に埋没させて、導電性繊維-樹脂一体化層



を形成するとともに、前記シート状基体と、前記導電性繊維-樹脂一体化層とを結着する、ことを特徴とする方法によって製造することができる。

上記各方法に用いられる前記シート状基体は、前記繊維布帛の少なくとも1面が、熱可塑性を有する重合体材料を主成分として含む基体被覆層によって被覆されているものであってもよい。

本発明に使用されるシート状基体は、少なくとも1枚の繊維布帛を含んで構成されるものであって、繊維布帛のみからなるものであってもよく、或は、この繊維布帛の少なくとも一面上に、熱可塑性を有する重合体材料を主成分として含む基体被覆層が形成されているものであってもよく、或は2枚以上の繊維布帛の間に可塑性樹脂材料を主成分として含む中間層が配置されているものであってもよい。

繊維布帛を構成する繊維としては、天然繊維、例えば、木綿および麻など、無機繊維、例えば、ガラス繊維、炭素繊維および金属繊維など、再生繊維、例えば、ビスコースレーヨン、およびケ

ブラなど、半合成繊維、例えば、セルロースジーおよびトリアセテート繊維など、並びに合成繊維、例えば、ナイロン6、ナイロン66、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート）、芳香族ポリアミド、芳香族ポリエステル、アクリル重合体、ポリ塩化ビニル、ビニロン、およびポリオレフィンの繊維などから選ぶことができ、特に高強度繊維（15～50 g/d）および/又は、高耐熱性繊維なども使用することができる。

本発明に好ましい繊維は、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、水不溶化ポリビニルアルコール繊維、芳香族ポリアミド繊維、および芳香族ポリエステル繊維などである。

繊維布帛中の繊維は短繊維紡績糸、長繊維糸、スプリットヤーン、テープヤーンなどのいずれの形状のものであってもよく、また繊維布帛は、織物、編物、不織布、紙状物、および、これらの2種以上の複合シートのいずれであってもよい。一般には、本発明のシートに用いられる繊維はポリエステル繊維が好ましく、この繊維は長繊維（フ

ィラメント）の形状のものが好ましい。本発明に用いられる繊維布帛は、得られるシートの伸長を抑制し、かつその機械的強度を高いレベルに維持するために有用である。

また、有用な織物としては、綾織、平織、からみ織、もじり織、特殊編織物その他の組織からなる織物を挙げることができる。

繊維布帛の重量や、厚さなどに格別の限定はないが、一般に 300～1000 g/㎡の重量および/又は、0.05～1.0 mmの厚さを有するものが好ましい。

本発明の複合シートにおいて、繊維布帛を含むシート状基体は、導電性被覆層の伸長や変形を抑制して、複合シートの電磁波シールド性を安定させること、およびはためきや繰り返し屈曲に対する耐久性を向上させることができ、更に、導電性繊維-樹脂一体化層の形成の際に、得られる複合シートの寸法安定性を維持するのにも有効である。

本発明の複合シートにおいて、樹脂マトリックスを形成するために用いられる熱可塑性重合体材料は、可塑性を有するものであって、可塑性天然

および合成ゴム、および合成樹脂の少なくとも1種からなるものである。

可塑性合成樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリブテン、ポリアクリル酸エステル、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ABS樹脂、アクリロニトリル-スチレン樹脂、エステル-酢酸ビニル樹脂、アイオノマー樹脂、弗素化ポリエチレン、アセタール樹脂、塩化ポリエーテル樹脂、ポリプロピレンオキシド、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホンなどの熱可塑性樹脂を例示することができる。

また、合成ゴムとしてはスチレン-ブタジエン共重合体などのジエン系ゴム、ブチルゴムなどのオレフィン系ゴム、弗化アクリレートゴムなどの含弗素ゴム、エーテル・チオエーテルゴム、ウレタンゴム、シリコンゴムなどのクロルスルホン化ポリエチレンなどのゴム類をあげることができる。

本発明の複合シートにおいて、樹脂マトリックスは、上記重合体材料を主成分として含む樹脂フィルムをシート状基体上に貼着することによって形成されたものであってもよく、或は、上記重合体材料を含む樹脂液をシート状基体上に塗布し、これを固化（ゲル化、又は乾燥）して形成されたものであってもよい。

本発明の複合シートにおいて、シート状基体上に形成された樹脂マトリックスの少なくとも一面側表面部分中に、所定量の導電性短繊維の散布堆積層状体が埋没されており、それによって、導電性繊維-樹脂一体化層が形成されている。このような導電性繊維-樹脂一体化層において、導電性短繊維は樹脂マトリックスの少なくとも一面の表面部分のみに散布堆積層状体をなして高密度に分布し、樹脂マトリックスの残余の部分には導電性短繊維が実質的に分布していない態様であってもよく、或は導電性短繊維が樹脂マトリックスの実質的に全容積にわたって、高密度で分布している態様であってもよい。

用いることができる。

このような有機天然繊維としては、例えば木綿、麻、絹、羊毛などを用いることができ、有機再生繊維としてはビスコースレーヨン、キュブラなどを、また半合成繊維としてはセルロースアセテート繊維などを用いることができる。更に有機合成繊維としては、ナイロン6、およびナイロン66のようなポリアミド系繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維のようなポリエステル系繊維、ビニロンの如きポリビニルアルコール系繊維、ポリ塩化ビニル系繊維、ポリ塩化ビニリデン系繊維、ポリアクリル系繊維、ポリオレフィン系繊維、フルオロカーボン系繊維、ポリウレタン系繊維などの有機質繊維があげられる。本発明に好適なものとしてはポリエステル繊維、ポリアミド繊維、および水不溶化ポリビニルアルコール繊維などがある。

また有機短繊維の太さには格別の制限はないが、一般に0.1〜10デニールの範囲内にあることが好ましい。

上記のような有機短繊維芯体の表面上に、導電

本発明の複合シートに用いられる導電性短繊維は、導電性金属繊維（例えば、銅繊維、アルミニウム繊維、黄銅繊維、アルミニウム合金繊維、およびステンレススチール繊維など）、カーボン繊維、グラファイト繊維および導電性複合繊維などから任意に選択することができる。前記導電性複合繊維とは、有機又は無機繊維、好ましくは有機短繊維からなる芯体と、この芯体の表面上に形成され、かつ導電性材料、特に導電性金属からなる被覆層によって構成されるものである。このような導電性複合繊維は、芯体を構成する有機繊維が良好な可撓性と機械的強度を有しているため、使用中に繰り返し屈曲を受けても折損粉末化することがなく、また、導電性被覆層の剝離や亀裂を発生することが少なく、このため、すぐれた耐久性を有するものである。

上記導電性複合繊維の芯体として用いられる有機短繊維は、既知の天然有機繊維、有機再生繊維、有機半合成繊維、および有機合成繊維から選ぶことができ、これらの1種又は2種以上を混合して

性金属被覆層が形成される。この導電性金属被覆層の形成方法に、格別の制限はなく、金属蒸着法、電気めっき法および無電解めっき法などのいずれを利用してもよい。しかし、短繊維に対する適合性、工程の容易さ、加工条件、コスト、必要装置などを勘案すれば無電解めっき法を用いることが好ましい。

無電解めっき工程は、下記のようにして実施することができる。

有機短繊維に対して、所要のめっき前処理例えば、アルカリ洗浄液による脱脂洗浄、および塩酸、硫酸、又はリン酸を含む酸洗浄液による洗浄を施し、次に、塩化第一スズ水溶液による感受性付与処理、および塩化パラジウム水溶液による触媒化処理を施す。このとき、有機短繊維の種類に応じ、例えばポリアミド繊維、羊毛、又は絹などの場合、上記触媒化処理の後に、還元剤処理を施したり、又はシランカップリング剤を含む塩化パラジウム処理液による触媒化処理を施してもよい。

前処理された有機短繊維に対し、無電解めっき

処理を施す。

有機短繊維芯体表面上に形成される金属被覆は、銅、ニッケル、又はニッケル合金からなるものが一般的であるが、その他にも、コバルト、銀、金などを用いることもあり、また、異なる金属による2層以上の被覆を積層してもよい。

次にニッケル被覆層の形成工程の一例を示す。

所定の長さを有する有機短繊維 100g を、例えば5重量%苛性ソーダ水溶液中において、所定温度、例えば50℃で、所定時間、例えば10分間、ゆるやかに攪拌しながら処理する。処理後短繊維を処理液から濾別し、水洗し、例えば1重量%塩酸水溶液中で、所定温度（例えば常温）で、所定時間（例えば2分間）攪拌しながら処理し、この処理液に、塩化第一スズの塩酸溶液を所定濃度、例えば1g/lになるように添加して所定時間（例えば2分間）処理する。処理された有機短繊維を処理液から濾別し、水洗し、次に所定濃度、例えば1g/lの塩酸水溶液中でよく攪拌しながら所定温度（例えば常温）で、所定時間（例えば5分

間）増感処理し、濾別する。

この濾別した有機短繊維を、所定濃度、例えば、0.1g/lの塩化パラジウム塩酸溶液10mlと、10ml/lの塩酸 990mlとを含む水溶液で攪拌しながら、所定温度（例えば常温）で、所定時間（例えば5分間）活性化（触媒化）処理する。

処理された有機短繊維を濾別し、これを所定組成（例えば、下記組成）の無電解ニッケルめっき液：

硫酸ニッケル	25 g / l
次亜リン酸ソーダ	25 g / l
クエン酸ソーダ	30 g / l
酢酸ソーダ	15 g / l

pH（酸、又はアルカリで調整）4.5～5.5

中において、攪拌しながら、所定温度（一般に80～95℃）で処理する。すると、導電性ニッケル被覆層を有する導電性短繊維が得られる。

このようにして得られた導電性短繊維は、その周囲のみならず、両端断面も導電性金属被膜により被覆されていて、これをマトリックス中に分散

すると、良好な導電性を示す。

金属被覆層を有する導電性短繊維の性能の一例を表に示す。

短 繊 維 基 体			導電性短繊維	
短繊維の種類	直 径 ( $\mu$ m)	長 さ (mm)	金属化率 (%)	密度 ( $g/cm^3$ )
ナイロン	1デニール	0.3	46.0	—
ポリウレタン	24	0.5	26.4	1.56
ポリアクリル	34.8	1.5	20.4	1.42
ビニロン	14.8	0.5	35.5	1.26
アセテート	23.4	1.0	25.3	1.68
レーヨン	52	0.5	11.4	1.59
綿	18	0.5	27.4	1.99
麻	37.4	0.5	17.8	1.51
絹	11.4	0.5	40.2	2.08

注：金属化率：無電解めっき短繊維を塩酸水溶液に投入し、これに溶解したニッケルの量をICPにより定量分析し、下式により求めた値として定義する。

$$\text{金属化率} = \frac{\text{溶出ニッケル量の測定値 (mg)}}{\text{採取試料の重量 (mg)}} \times 100$$

密度の算出＝金属化短繊維の密度は下式により算出した。

$$\text{密度 (g/cm}^3\text{)} = \frac{100}{\frac{\text{金属化率 (\%)} \times 100 - \text{金属化率 (\%)}{A} + \frac{100 - \text{金属化率 (\%)}{B}}$$

式中 A＝被覆金属の密度 ( $g/cm^3$ )、

B＝繊維の密度 ( $g/cm^3$ )

本発明の複合シートに用いられる導電性短繊維の太さ、および長さに格別の制限はないが、一般に、その太さは1.0～50 $\mu$ mであることが好ましく、その長さは、0.5～5mmであることが好ましく、0.8～3mmであることがより好ましい。また、そのアスペクト比は、10～5000であることが好ましく、15～3000であることがより好ましい。

導電性短繊維の長さが、0.5mm未満であると粉末と同様の挙動を示し、導電性発現の効率が低下し、その長さが5mmより長くなると、均一に散布堆積させることが困難になる。

本発明の複合シートにおいて、樹脂マトリッ

スと合体されるべき導電性短繊維の量は、シート材料の目的に応じて任意に設定することができるが、得られる導電性繊維-樹脂一体化層の抵抗値が $10^{-2}\Omega\text{cm}$ 以下になるように定めることが好ましい。一般に、本発明の複合シートにおいて、樹脂マトリックスの厚さは $0.01\sim 0.5\text{mm}$ であることが好ましく、また樹脂マトリックスに合体されるべき導電性短繊維の散布堆積量（合計容積）は $10\sim 250\text{cm}^3/\text{m}^2$ であることが好ましい。導電性繊維-樹脂一体化層中の導電性短繊維含有部分における導電性短繊維の合計容積含有率は、導電性繊維-樹脂一体化層の当該部分の容積に対して、 $10\sim 50\%$ 容積%であることが好ましく、 $15\sim 25\%$ 容積%であることがより好ましい。この容積含有率が $10\%$ 未満であると、得られる複合シートの高電磁波に対するシールド性が、不十分になることがあり、またそれが $50\%$ をこえると、導電性繊維-樹脂一体化層の耐摩耗性が不良となり、かつシート状基体および/又は表面保護層に対する剝離強度が不十分となるという不都合が生ずる。

ン、ポリエステル、弗素含有重合体、シリコーン重合体、アクリル重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体などの熱可塑性樹脂、および、クロルスルホン化ポリエチレン、並びに、合成および天然ゴムなどのゴム状重合体などから選ぶことができる。また、表面保護層の厚さおよび重量には、格別の限定はないが一般に、それぞれ $0.05\sim 0.5\text{mm}$ 、および $50\sim 500\text{g}/\text{m}^2$ であることが好ましい。

本発明の複合シートの一実施態様の断面説明図を第1図に示す。

第1図において、シート状基体1の上に、導電性繊維-樹脂一体化層2が形成されており、この一体化層2の表層部分2aにおいて、導電性短繊維が散布堆積層状体をなして高密度に樹脂マトリックス中に分布しており、その他の部分2bには、実質的に導電性短繊維が埋没分布していない。導電性短繊維が高密度で分布している前記表層部分2aは良好な導電性を示し、従って、複合シートは全体としてすぐれた電磁波シールド性を示す。上記導電性繊維-樹脂一体化層2は、実質的に、

本発明の複合シートにおいて、必要に応じて導電性短繊維に、既知の導電材料、例えば金属繊維、金属被覆ガラス繊維、金属フレーク、金属粉末、カーボン繊維、カーボンブラック、塩化アンチモン粉末、ヨウ化銅粉末など、並びに着色剤、可塑剤、安定剤、充填剤などのようなマトリックス改質材料を、樹脂マトリックスに適宜の量だけ含有させてもよい。

本発明の複合シートにおいて、導電性繊維-樹脂一体化層上に、可視性の良好な重合体材料を主成分として含有する表面保護層が形成されていてもよい。この表面保護層は、導電性短繊維の表面露出を防止して、導電効果の低下を抑制し、かつ複合シート表面を機械的、化学的ダメージから保護することができる。また、表面保護層に所望の色彩、模様、凹凸模様、汚れ防止性、防水性、防油性、耐候性、透明性、或は不透明性などを付与することができる。

表面保護層に用いられる重合体に格別の限定はないが一般にポリ塩化ビニル(PVC)、ポリウレタ

導電性短繊維が高密度に分布している部分2aのみからなるものであってもよい。導電性繊維-樹脂一体化層2は、その導電性繊維高密度部分2aがシート状基体1に直接接合するように結着されていてもよい。

また、導電性繊維-樹脂一体化層2上に表面保護層3が結着されていてもよい。

第2図において、導電性繊維-樹脂一体化層2は、樹脂マトリックスと、その全容積にわたって高密度で分布している導電性短繊維から構成されており、この導電性繊維-樹脂一体化層上に表面保護層が結着されていてもよい。

本発明方法において、前述のシート状基体の1面上に樹脂マトリックス層が形成される。この樹脂マトリックス層は、樹脂フィルム、又はシートをシート状基体上に結着して形成されたものであってもよく、或は樹脂液をシート状基体上に塗布し、これを固化して形成されたものであってもよい。

この樹脂マトリックス層上に導電性短繊維を散

布堆積させる。この散布堆積操作は、固化した樹脂マトリックス層に対して施してもよく、或は未固化状態の樹脂液層に対して施し、その後樹脂液層を固化して樹脂マトリックス層を形成してもよい。

このようにして形成され、導電性短繊維散布堆積層を担持している樹脂マトリックス層に対し、加圧処理を施して、導電性短繊維層を、樹脂マトリックス層の少なくとも表層部分中に圧入埋没させて、両者を一体化し、導電性繊維-樹脂一体化層を形成する。この場合、樹脂マトリックス層が熱可塑性を示す温度条件下において加圧処理を施すことが好ましい。

上記一体化層の厚さは、0.01~0.5mmであることが好ましく、0.1~0.2mmであることがより好ましい。この一体化層において、導電性短繊維は、散布堆積層状体をなして、樹脂マトリックス層中の少なくとも表層部分に最も高い密度で分布している。換言すれば、導電性短繊維は、樹脂マトリックス層の少なくとも表層部分に高密度で偏在し

ており、このため高い導電性を示すことができる。或は、樹脂マトリックス層が薄い場合、埋没した導電性短繊維は、散布堆積層状体をなしたまま、樹脂マトリックス層の全容積にわたって分布している。

前述のように本発明方法において、導電性短繊維散布堆積層を担持している樹脂マトリックス層を形成するために、シート状基体の1面上に、熱可塑性を有する重合体材料を主成分として含有する樹脂液を塗布し、樹脂液塗布層を形成し、この樹脂液塗布層上に、所定量の導電性短繊維を散布堆積して、導電性短繊維層を形成し、その後、かつ加圧操作前に、樹脂液塗布層を固化してもよい。

本発明方法において、導電性短繊維の散布堆積方法に格別の制限はなく、例えば、自重落下法、空気吹きつけ法、散置法、および磁力吸引法などを用いることができる。

散布堆積された導電性短繊維の量が過多の場合は、加圧処理前に、その一部分を除去回収してもよい。本発明方法において、導電性短繊維層を担

持している樹脂マトリックス層が形成されたならば、これに対して、加圧処理を施す。この加圧処理によって、導電性短繊維は、可塑性を示す樹脂マトリックス層の少なくとも表層部分中に圧入され、埋没し、或は密着する。この加圧操作により、導電性短繊維の折損や表面のめっきが剥離することは殆んどなく、その長さや導電性を維持したまま樹脂マトリックス層と合体するため、その導電効率が極めて良好である。また、加圧操作は任意の温度、例えば室温で行われてもよいが、一般に樹脂マトリックス層が熱可塑性を示す温度条件下において、実施することが好ましい。

このようにして形成した導電性繊維-樹脂一体化層上に、任意の手段により可塑性表面保護層を形成することができる。この表面保護層は、可塑性樹脂フィルム又はシートを前記一体化層に貼着したものであってもよいし、可塑性樹脂液を前記一体化層上に塗布しこれを固化したものであってもよい。

他の本発明方法において、導電性繊維-樹脂一

体化層を、樹脂マトリックス形成用シートまたはフィルムの1面上に導電性短繊維を散布堆積し、これに加圧処理を施すことによって形成してもよい。このようにして形成された導電性繊維-樹脂一体化層のいずれか1面上にシート状基体を積層し、接着剤により、又は融着により両者を結着する。或は前記加圧処理の前に、樹脂マトリックス用シート又はフィルム上に担持されている導電性短繊維の散布堆積層の上にシート状基体を積層し、この積層体に加圧処理を施して導電性繊維-樹脂一体化層を形成するとともに、それとシート状基体とを結着させることもできる。

他の本発明方法において、表面保護層用シート、又はフィルムの1面上に、樹脂マトリックス用熱可塑性重合体材料含有樹脂液を塗布して樹脂液塗布層を形成し、この樹脂液塗布層上に導電性短繊維を散布堆積し、次に樹脂液塗布層を固化する。すると、このようにして形成された樹脂マトリックス層は、前記表面保護層用シート又はフィルムに結着される。次に、この積層体に加圧処理を施

して、表面被覆層に結着している導電性繊維-樹脂一体化層を形成する。このとき導電性繊維の一部が表面保護層中に埋没してもよい。このようにして形成された積層体の導電性繊維-樹脂一体化層上にシート状基材を積層し、任意の方法によりこれを結着する。上記の方法において、樹脂液塗布層の固化前に、導電性短繊維散布堆積層上にシート状基材を積層し、樹脂液塗布層の固化後に、この積層体に加圧処理を施してもよい。このようにすれば、導電性繊維-樹脂一体化層の形成と、それとシート状基材との結着を同時に達成することができる。

他の本発明方法において、耐熱性剥離シートの剥離面上に、樹脂マトリックス用熱可塑性重合体材料含有樹脂液を塗布し、この樹脂液塗布層上に導電性短繊維を散布堆積し、樹脂液塗布層を、前記導電性短繊維の散布堆積前又は後に固化して樹脂マトリックス層を形成し、これに加圧処理を施して導電性繊維-樹脂一体化層を形成する。

次に、導電性繊維-樹脂一体化層上にシート状

基材を積層してこれらを任意の手段により結着し、最後に剥離シートを、積層体の導電性繊維-樹脂一体化層から剥離する。このような方法において、樹脂液塗布層上に形成された導電性短繊維散布堆積層上にシート状基材を積層し、この積層操作の前、又は後に、樹脂液塗布層を固化して樹脂マトリックス層を形成し、前記積層体に加圧処理を施してもよい。このようにすると、導電性繊維-樹脂一体化層の形成と、それとシート状基材との結着が同時に行われる。耐熱性剥離シートの剥離は、加圧処理の前又は後に行うことができる。

この方法に用いられる耐熱性剥離シート又はフィルムは、従来使用されているもの、例えば、剥離剤（例えばシリコン樹脂、フッ素含有低分子重合化合物、又は重合体、或はパラフィンなど）を塗布したプラスチックフィルム（例えばポリエステルフィルム）、紙、又は布帛など、或はマトリックス樹脂に対し、比較的接着性の低いプラスチックフィルム、などから選ぶことができる。

更に他の本発明方法において、シート状基材の

1 面上に導電性短繊維が散布堆積され、この導電性短繊維散布堆積層上に樹脂マトリックス層を、樹脂フィルム又はシートを積層するか、或は樹脂液を含浸、塗布、又は噴霧して形成し、この積層体に加圧処理を施して、導電性繊維-樹脂一体化層を形成するとともにそれをシート状基材に結着する。

上記各本発明方法においては、熱可塑性をマトリックスとし、その中に導電性短繊維を含有する導電性層を形成するために、導電性短繊維の散布堆積層状体と、樹脂マトリックス層とを重ね合わせ、この積層体を加圧して、導電性短繊維散布堆積層状体を、その形状のまま樹脂マトリックス中に圧入埋没してこれらを一体化する点に特徴がある。このようにすることにより、従来方法、すなわち、導電性短繊維をマトリックス樹脂溶液に混入攪拌する方法や、マトリックス樹脂と導電性短繊維とをカレンダーなどにより混練する方法などに較べて、導電性短繊維を均一に、かつ高含有率で、導電性を損うことなく、しかも繊維長を所望

の長さに保持したまま、利用できるという特徴がある。すなわち導電性繊維の折損や金属被覆層の剥離を生ずることがない。また導電性繊維-樹脂一体化層を、高電磁波シールド性複合シート材料の所望の部位に、比較的薄い層として1つ又はそれ以上の任意の枚だけ容易に形成することができるので、極めて多様な構造の製品が得られる。また、複合シートの最外面に任意の着色層を設けることなどにより、多様な外観を有する複合シートを得ることができる。

従来方法においては、繊維長を比較的長く保ち、かつ多量の導電性短繊維を含有させるために、例えば抄紙法によって形成された導電性繊維含有紙を挟み込み、又は貼着する方法もあるが、この場合、導電性短繊維に対し、その繊維長よりも長い他の繊維やバルブを混抄する必要があり、また、バインダーの混入が必要である。これら他の繊維、又はバインダーの混合は、当該導電性層の導電性を低下させるという不都合を生じる。本発明方法においては、本来必要とされる物性、特に導電性

を阻害する他の材料を併用する必要がない。また、従来の抄紙法においては、工程を維持するための紙力の増強のために、前記のような他の材料を混用することにより、得られる導電性層の物性や、この導電性層と他の層との間の剝離強度が著しく低下するという問題がある。これらの問題点は、抄紙法以外にも、例えば予じめ形成された不織布を用いた場合にも発生する。しかしながら、本発明方法においては、このような問題点を生ずることとはない。

#### (実施例)

本発明を、下記実施例により更に説明する。

#### 実施例1～5

実施例1～5の各々において下記の操作を行った。

##### (A) シート状基体の調製

ポリエチレンテレフタレートマルチフィラメントヤーンからなる下記組織：

$$\frac{750\text{ d}/250\text{ f} \times 750\text{ d}/250\text{ f}}{26\text{ 本}/25.4\text{ mm} \times 27\text{ 本}/25.4\text{ mm}}$$

酸溶液10mlと、10ml/lの塩酸 990mlとを含む水溶液に投入し、よく攪拌分散しながら、常温で30分間これに触媒化処理を施した。次にこれを濾別して、110℃の乾燥機中で乾燥した。

この触媒化ポリエステル短繊維を、下記組成のニッケルめっき浴：

成 分	量 (g/l)
硫酸ニッケル	25
次亜リン酸ソーダ	30
リンゴ酸	30
ゴハク酸	16
pH	4.5～5.0

中に投入して、60～95℃の液温においてニッケルめっき処理した。

得られた導電性ポリエステル短繊維の金属化率は36%であった。

##### (C) 複合シートの製造

###### (1) 樹脂被覆層用樹脂液

下記組成：

を有し、かつ、180g/mlの重量を有する平織布帛を製造し、これを常法により洗浄・乾燥した。

次に、この布帛の裏面上に下記組成：

P.V.C.	100重量部
D.O.P.	67 "
安定剤	3 "
顔料	8 "
トリクロロエチレン	5 "

を有する樹脂液 (25℃において10ポイズの粘度を有していた) を塗布し、100℃で3分間加熱乾燥し、180℃で3分間ゲル化して、乾燥重量70g/mlの裏面被覆層を形成した。得られたシート状基体の重量は250g/mlであった。

##### (B) 導電性短繊維の調製

第1表に記載された長さ (0.3, 0.5, 0.8, 1.2, 3.0mm) と、15mmの直径を有し、かつ第1表に示したアスペクト比を有するポリエチレンテレフタレート短繊維 100gを、5g/lのγ-アミノプロピルトリエトキシシランで処理し、乾燥し、次にこれを、0.1g/lの塩化パラジウム塩

P.V.C.	100重量部
D.O.P.	67 "
安定剤	3 "

を有する混合物にトリクロロエチレンを添加して、その粘度が、25℃において30ポイズになるように調整して、樹脂液を作成した。

##### (ii) 複合シート

前記シート状基体の表面上に、上記樹脂液を、乾燥塗布量が60g/mlすなわち49.6cd/mlになるように塗布し、この樹脂液層上に、

前記導電性短繊維を、35g/mlすなわち13.9cd/mlの撒布量で撒布堆積して導電性短繊維撒布堆積層を形成した。

次に赤外線加熱により、樹脂液層を乾燥して樹脂マトリックス層を形成した後、直圧型プレス機を用いて、導電性短繊維撒布堆積層を担持している樹脂マトリックス層に、175℃に加熱しながら、5kg/cm<sup>2</sup>の加圧処理を2分間施し、次に、20kg/cm<sup>2</sup>の加圧処理を1分間施した。それによって、導電性短繊維は樹脂マトリックス層中に埋没一体化

され、合計重量 345 g/m<sup>2</sup>、厚さ0.35mmの複合シートが得られた。

得られた複合シートの導電性繊維-樹脂一体化層は、0.08mmの厚さと、21.88容積%の導電性短繊維含有率と、第1表に示された体積抵抗値とを示した。

第1表

実施例 No.	項目 ポリエチレンテレフタレート繊維の アスペクト比	導電性短 繊維の長 さ (mm)	導電性繊維-樹脂一 体化層の体積抵抗値 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) <sup>(注1)</sup>
実施例1	20	0.3	$1.1 \times 10^{-1}$
実施例2	33	0.5	$1.0 \times 10^{-2}$
実施例3	53	0.8	$1.1 \times 10^{-3}$
実施例4	80	1.2	$9.0 \times 10^{-4}$
実施例5	200	3.0	$7.0 \times 10^{-4}$

(注)(\*)1 体積抵抗値は、SRIS 2301(1963)、3.1項電圧電流法により測定された。(一般に、電磁波シールド性シートの体積抵抗値は、 $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましく、 $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることがより好ましい。)

(注)(\*)2 導電性短繊維の散布量が多いため、若干の繊維が、樹脂被覆層表面から浮き出ている。

実施例8の複合シートの電磁波シールド性を第4図に示す。

#### 比較例1および2

比較例1において実施例7と同じ操作を行った。但し、シート状基体表面に塗布すべき樹脂液に、実施例7と同量の導電性短繊維を混合し、この混合樹脂液をシート状基体表面に塗布することを試みた。しかし、混合樹脂液中において、導電性短繊維が局在化し、均一な塗布層を形成することができなかった。

また、比較例2において、比較例1と同じ操作を行った。但し、樹脂液と導電性短繊維との混合物をロールにより混練し、この混練液を基布の表面に塗布した。しかし、ロール混練により、有機芯体上の導電性金属膜が芯体から剝離し、得られた樹脂層は、測定可能な導電性を示さなかった。

実施例4の複合シートの電磁波シールド性を、ASTM, E8 7-83、電界シールド試験法により測定した。その結果を第3図に示す。

#### 実施例6~11

実施例6~11の各々において、実施例1と同じ操作を行った。但し、導電性短繊維の長さを0.8mmとし、基布表面に形成された樹脂マトリックス層の乾燥重量 160 g/m<sup>2</sup>とし、更に、導電性短繊維の散布堆積量を第2表記載のようにした。

体積抵抗値測定結果を第2表に示す。

第2表

実施例 No.	導電性短繊維の散布堆積量			導電性繊維-樹脂一体化層 体積抵抗値( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	複合シート 耐水性 (mm)
	散布重量 g/m <sup>2</sup>	散布容積量 cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup>	容積含有率 % (vol)		
実施例6	35.9	14.7	10	$4.8 \times 10^{-1}$	>1000
実施例7	58.6	23.3	15	$1.2 \times 10^{-2}$	>1000
実施例8	70.0	27.9	17.4	$9.1 \times 10^{-3}$	>1000
実施例9	83.0	33.1	20	$1.1 \times 10^{-3}$	>1000
実施例10	110.6	44.1	25	$9.0 \times 10^{-4}$	>1000
実施例11	142.0	56.6	30	$1.1 \times 10^{-4}$ (*)2	>1000

#### 実施例12

実施例1~5および6~11で得られた複合シートの各々の導電性繊維-樹脂一体化層の上に、KFCフィルム(興羽化学工業社製、ポリ塩化ビニル層/ポリアクリル層/ポリ弗化ビニリデン層からなる積層フィルムの商標)を、そのポリ塩化ビニル層が導電性繊維-樹脂一体化層に接合するように貼着した。

得られた各複合シートは、その導電性繊維-樹脂一体化層がKFCフィルム層により保護され、長期間風雨に曝露した後も、その電磁波シールド性に変化がなかった。

#### 実施例13

厚さ0.5mmのPVCフィルムを、下記組成のペーストからカレンダーを用いて調製した。

(重量部)

PVC	100
D.O.P.	40
Ba-Zn系安定剤	0.7

このフィルムの片面上に、実施例1に記載のも



のと同一の、繊維長 0.8 mm の導電性短繊維を、35 g/m<sup>2</sup> すなわち 13.9 cd/m<sup>2</sup> の散布量で散布堆積して導電性短繊維散布堆積層を形成した。

次いで直圧型プレス機を用いて導電性短繊維層を担持している PVC フィルム層に対し、これを 175℃ で加熱しながら、5 kg/cm<sup>2</sup> の加圧処理を 2 分間施し、この加圧面に、実施例 1 で用いたシート状基材を重ね、これに更に 175℃ で 20 kg/cm<sup>2</sup> の加圧処理を 1 分間施し、導電性短繊維を PVC フィルム中に埋没一体化させると共にシート状基材を結着して複合シートを得た。得られた複合シートの導電性繊維-樹脂一体化層の厚さは 0.08 mm であり、導電性短繊維含有率は 21.88 容積% であり一体化層の体積抵抗値は  $1.1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  であって、良好な性能を有するものであった。また導電性短繊維散布層に直接実施例 1 のシート状基材を重ねし、引続いて 175℃ - 5 kg/cm<sup>2</sup> - 2 分間の加熱処理と、175℃ - 20 kg/cm<sup>2</sup> - 1 分間の加熱処理とを施した結果もほぼ同様であった。

に塗布し、この上に実施例 13 の導電性短繊維を、35 g/m<sup>2</sup> すなわち 13.9 cd/m<sup>2</sup> の量で散布堆積して導電性短繊維層を形成し、これに赤外線加熱を施して樹脂液層を乾燥した。次に、直圧プレス機を用いて、上記積層物を 175℃ に加熱しながら、これに 5 kg/cm<sup>2</sup> の加圧処理を 2 分間施し、その上に実施例 1 のシート状基材を積層し、これを更に 175℃ に加熱しながら、これに 20 kg/cm<sup>2</sup> の加圧処理を 1 分間施し、得られた製品から耐熱性ポリエステルフィルムを剝離して複合シートを得た。得られたシートの性状はほぼ実施例 13 と同様であった。また導電性繊維-樹脂一体化層を有するシートを耐熱性基材フィルムから剝離して独自のシートとしこれを基布に積層貼着した結果も実施例 13 と同様に良好なものであった。

#### 実施例 16

実施例 15 と同様の操作を行った。但し、導電性短繊維散布堆積後、その上に実施例 1 の繊維布帛を積層し、これに赤外線加熱を施して樹脂液を乾燥固化し、これに実施例 14 と同様の加圧処理を施

#### 実施例 14

実施例 13 に記載の PVC フィルムの表面に、実施例 1, (C)(1) の樹脂液を、乾燥塗布量が 60 g/m<sup>2</sup> になるように塗布しこの樹脂液層上に実施例 13 の導電性短繊維を、35 g/m<sup>2</sup>、すなわち 13.9 cd/m<sup>2</sup> の量で散布堆積して導電性短繊維層を形成した。次にこの上に実施例 1 の繊維布帛を積層し、これに赤外線加熱を施して樹脂液層を乾燥固化した。次にこれを、直圧型プレス機を用いて 175℃ に加熱しながら 5 kg/cm<sup>2</sup> の加圧処理を 2 分間施し、次に 20 kg/cm<sup>2</sup> の加圧処理を 1 分間施して、導電性短繊維を樹脂中に埋没一体化させた。得られた複合シートの物理的データは、実施例 13 の製品とほぼ同様であった。また樹脂液を乾燥固化後繊維布帛を重ねし同時操作を行って得られた複合シートの特性もほぼ同様であった。

#### 実施例 15

厚さ 25 mm の耐熱性ポリエステルフィルム（商標：ルミラー S-10、(東レ)）の 1 面上に実施例 13 の樹脂液を、乾燥塗布量が 60 g/m<sup>2</sup> になるように均一

し、次に耐熱性基材フィルムを剥がして複合シートを得た。得られたシートの性状は実施例 13 とほぼ同様であり良好なものであった。

#### 実施例 17

実施例 1 と同様の操作を行った。但し、実施例 1 記載の繊維布帛の 1 面上に導電性短繊維を、実施例 13 と同様に散布堆積しその上に実施例 13 の PVC フィルムをそのフィルム面を 175℃ で熔融させつつカレンダーで加圧して貼り合わせ、導電性短繊維-樹脂一体化層を形成すると共にこれを繊維布帛に結着して複合シートを得た。得られたシートの性状は実施例 13 とほぼ同様のものであり良好であった。

#### 〔発明の効果〕

本発明により、比較的長い繊維長を有する、比較的少量の導電性短繊維を、その導電性を損なうことなく、或は、折損または粉状化することなく、樹脂マトリックス中に合体して導電性繊維-樹脂一体化層を形成することが可能になり、従って、

所望の高電磁波シールド性を有する有用な複合シート、およびそれを効率よく製造する方法が得られた。

また、表面保護層を設けることにより導電性繊維-樹脂一体化層を保護して機械的損傷や導電性短繊維の脱落を防止し、かつ、その耐候性を著しく向上させるとともに、所望の色彩、模様、凹凸模様などを有する外観の美麗な高電磁波シールド性複合シートが得られ、そのシートの製造が可能になった。

本発明の複合シートは、比較的高密度に分布した導電性短繊維含有層（導電性繊維-樹脂一体化層）を含むもので、極めてすぐれた電磁波シールド性を示すことができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図はそれぞれ本発明の高電磁波シールド性複合シートの一実施態様の断面説明図であり、

第3図および第4図は、それぞれ本発明の高電磁波シールド性複合シート材料の一実施態様の、

周波数(1000MHz以下)と、電磁波シールド性(dB)との関係を示すグラフである。

- 1…シート状基体、
- 2…導電性繊維-樹脂一体化層、
- 2a…導電性短繊維が高密度で分布している表層部分、
- 2b…実質的に導電性短繊維が分布していない部分、
- 3…表面保護層。

特許出願人

平岡織染株式会社

特許出願代理人

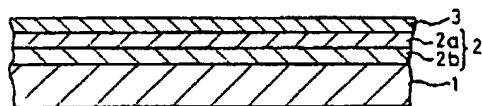
弁理士 青 木 朗

弁理士 西 館 和 之

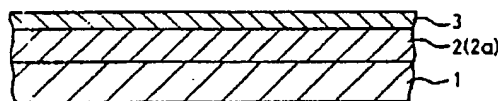
弁理士 石 田 敬

弁理士 山 口 昭 之

弁理士 西 山 雅 也

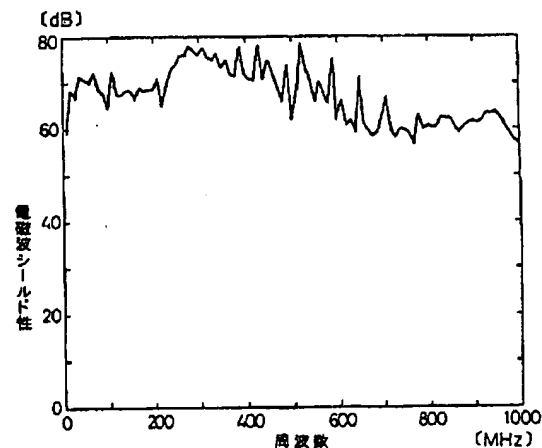


第 1 図



第 2 図

- 1…シート状基体
- 2…導電性繊維-樹脂一体化層
- 2a…導電性短繊維が高密度で分布している表層部分
- 2b…実質的に導電性短繊維が分布していない部分
- 3…表面保護層



第 3 図